

1/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008606131

WPI Acc No: 1991-110161/199116

XRAM Acc No: C91-047431

**Black iron oxide pigment prodn. - from spent metal pickling soln. contg. sulphoxide-based inhibitor**

Patent Assignee: VEB KALI-CHEM BERLI (KALI-N)

Inventor: BAHRMANN S; BOHME G; KUMMER H D; ROBER F; ROLLIN D

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DD 284478	A	19901114	DD 329032	A	19890530	199116 B

Priority Applications (No Type Date): DD 329032 A 19890530

Abstract (Basic): DD 284478 A

Black iron oxide pigments are produced from spent metal pickling solns. which contain sulphonate-based inhibitors and which have been reacted with iron turnings and then clarified.

ADVANTAGE - Spontaneous uncontrolled gas evolution, during reaction of the solns. with metallic iron and during iron (II) hydroxide pptn. and oxidn., is avoided and pigments of the requisite quality are produced economically from waste solns.

In an example, spent pickling soln., contg. residual hydrochloric acid and sulphoxide-based inhibitors, was treated with iron turnings for 24 hrs. to give a soln. of pH 4-4.5. After sedimentation of solids, the soln. was adjusted to pH 8.5 with alkali metal hydroxide soln. to ppte. iron (II) hydroxide, followed by nitrate soln. addn. to oxidise the ppte. to black iron oxide pigment.

Dwg.0/0

Title Terms: BLACK; IRON; OXIDE; PIGMENT; PRODUCE; SPENT; METAL; PICKLE; SOLUTION; CONTAIN; SULPHOXIDE; BASED; INHIBIT

Derwent Class: E31; G01; M12

International Patent Class (Additional): C09C-001/24

File Segment: CPI

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 284 478 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 C 1/24

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 C / 329 032 2	(22)	30.05.89	(44)	14.11.93
(71)	siehe (72)				
(72)	Kummer, Hans-Dieter, Dipl.-Ing.; Röber, Friedhelm; Rolin, Detlef, Dipl. Chem.; Bahrmann, Siegmund; Böhme, Günter, DD				
(73)	VEB Kali-Chemie Berlin, BD Nerchau, DD				
(74)	Kummer, Hans-Dieter, August-Bebel-Straße 90, Grimma, 7240, DD				
(54)	<b>Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarzpigmenten</b>				

(55) Eisenoxidschwarzpigmente; Eisen(II)salze; Fällung; Eisen(II)hydroxid; Oxydation mit Nitrat; Beizlösung, sulfoxidhaltig; Reaktionsablauf, unkontrollierbar; Umsetzung; Eisen, metallisch; Klärung, sedimentierend  
(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Eisenoxidschwarzpigmenten aus Eisen(II)salzlösungen durch Fällung von Eisen(II)hydroxiden und anschließender Oxydation mit Nitraten unter Verwendung von verbrauchten Beizlösungen aus der metalloverarbeitenden Industrie. Die Beizlösungen enthalten Beizinhibitoren auf der Basis von Sulfoxiden. Zur Vermeidung von unkontrollierbar ablaufenden Reaktionen und der dabei auftretenden Gefährdungen und Umweltbelastungen werden die Beizlösungen zunächst mit metallischem Eisen bis pH 4–4,5 umgesetzt, dann durch Sedimentation geklärt und anschließend in bekannter Weise zu Eisenhydroxid und Eisenoxidschwarz weiterverarbeitet.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

## Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschwarz-Pigmenten durch Umsetzung von Eisen(II)-salzen mit Alkalilauge und Nitraten, dadurch gekennzeichnet, daß verbrauchte Beizlösungen aus der metallverarbeitenden Industrie, die Reaktionsinhibitoren auf der Basis von Sulfoxiden enthalten, zunächst mit Eisenspänen umgesetzt und nach der Klärung in bekannter Weise zu Eisenoxidschwarz-Pigmenten aufgearbeitet werden.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für Eisenoxidschwarz-Pigmente (EOS-Pigmente) aus Eisenchloridlösungen, die als verbrauchte Beizlösungen in der metallverarbeitenden Industrie anfallen, durch Fällen von Eisenhydroxid und Oxydation mit Nitraten.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekannt ist die Herstellung von EOS-Pigmenten aus Eisen(II)-Salzlösungen. Dabei wird das durch Lösen von metallischem Eisen in Säure, vorwiegend Salzsäure, speziell dafür hergestellte Eisen(III)-chlorid mit Alkalihydroxid in Eisen(II)-hydroxid überführt und anschließend mit Oxidationsmitteln in Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) überführt. Dieses Verfahren erfordert hohe Aufwendungen für die Herstellung der Eisen(II)-Salzlösung. Es ist mit starken Gasemissionen verbunden, wobei Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und Wasserstoff austreten, wie eine starke Geruchsbelästigung und Umweltbelastung darstellen. Der entstehende Wasserstoff führt mit Luftsauerstoff zu einer Explosionsgefährdung. Aus DD-PS 218040 ist bekannt, EOS-Pigmente aus Eisen(II)-Salzen herzustellen, indem durch Zugabe von Natronlauge bei pH 6 bis 11 Eisen(II)-hydroxid gefällt und dieses dann durch Zugabe von Nitraten bei Temperaturen um 373 K zu EOS-Pigment oxydiert wird. Hier treten die gleichen Probleme bei der Herstellung der Eisen(II)-Salzlösung auf. Es ist ebenfalls bekannt (Ullmann, 4. Auflage, 1975, Band 10, S. 426; Kittel, Pigmente, 3. Auflage, 1960, S. 321), für die Herstellung von EOS-Pigmenten von verbrauchten Beizlösungen auszugehen, die in der metallverarbeitenden Industrie anfallen. Diese Beizlösungen, auch Beizlaugen genannt, enthalten neben einem restlichen Säureanteil Eisen(II)-Salze, Eisen(III)-Salze und Beimengungen, die aus den gebeizten Oberflächen stammen, sowie Reaktionsinhibitoren. Die Verwendung der Beizlaugen mit Reaktionsinhibitoren bereitet bei der Aufarbeitung zu EOS-Pigmenten außerordentliche Schwierigkeiten, wenn die Zugabe von Natronlauge zur Neutralisation der Restsäure und zur Fällung des Eisen(II)-hydroxids erfolgt. Versuche, Abfallbeizlösungen mit Inhibitoren zur Herstellung von EOS-Pigmenten zu verwenden, schlugen bisher fehl. Es entstehen Gase, wie Ammoniak, Formaldehyd und Kohlenwasserstoffe, sowie Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, die stark geruchsbelästigend wirken, teilweise mit Luftsauerstoff explosibel sind und bei erhöhter Temperatur sehr intensiv und spontan entstehen, so daß Verspritzungen und starke Schaumbildung teilweise auch Eindickungen eintreten. Damit wird eine reproduzierbare Reaktionsführung und die Herstellung gewünschter EOS-Pigmente nicht mehr erreicht.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Herstellung von EOS-Pigmenten durch Einsatz bisher zu neutralisierender und deponierender verbrauchter Beizlösungen ökonomisch günstig zu gestalten.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von EOS-Pigmenten zu schaffen, mit dem verbrauchte, Reaktionsinhibitoren enthaltende Beizlösungen als Eisenionen enthaltene Ausgangslösung eingesetzt werden können. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem verbrauchte Beizlösungen, die Reaktionsinhibitoren auf der Basis von Sulfoxiden enthalten, zunächst mit metallischem Eisen, vorzugsweise Drehspänen, zur Reaktion gebracht werden und nach einer Klärung durch Sedimentation in üblicher Weise durch Fällung mit Natronlauge und Oxidation mit Nitraten zu EOS-Pigmenten aufgearbeitet werden.

Es wurde unerwartet festgestellt, daß bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise Beizlösungen mit Inhibitoren auf Basis Sulfoxide eingesetzt werden können. Sowohl bei der Reaktion der Lösungen mit dem metallischen Eisen als auch bei der Fällung des Eisen(II)-hydroxids und der Oxydation treten keine spontanen unkontrollierbaren Gasentwicklungen während der Reaktion auf. Die Umweltbelastung sinkt auf ein Minimum. Die erhaltenen Pigmente entsprechen der geforderten Qualität.

## Ausführungsbeispiel

Die in metallverarbeitenden Betrieben anfallende verbrauchte Beizlösung mit Restanteil an Salzsäure und Beizinhibitoren auf Basis Sulfoxide wird in einen säurefesten Behälter, der mit Eisenspäneschrott gefüllt ist, gepumpt. Zur Beschleunigung der Umsetzung wird der Inhalt des Behälters erwärmt. Nach einer Verweilzeit von etwa 24 h hat sich die Restsäure mit dem metallischen Eisen bis zu einem pH-Wert von 4 bis 4,5 umgesetzt. Die eintretende Gasentwicklung verläuft gleichmäßig, vorhandene Eisen(III)-ionen werden zu Eisen(II)-ionen reduziert und die Restmengen des Beizinhibitors werden abgebaut. Es

kommt zu einer Prozeßstörung. Die erhaltene Lösung wird anschließend in einem Sedimentierbehälter von Schwebteilchen geklärt. Nach der Klärung wird die Lösung in bekannter Weise mit Alkalihydroxidlösung auf pH 8,5 eingestellt und das Eisen(II)-hydroxid gefällt. Dabei treten keinerlei Störungen im Ablauf auf, auch dann nicht, wenn die Nitratlösung zur Oxydation zugegeben und sich das Eisenoxidschwarzpigment bildet. Die Aufarbeitung erfolgt dann in bekannter Weise.